



Inventor: Shuji HITOMI
Application No.: 09/497,515
Filed: 02/04/00
SMZMS Ref: Q57834
SMZMS Telephone No. (202)293-7060
Sheet 2 of 3

本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 3月24日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第078885号

出 願 人

Applicant(s):

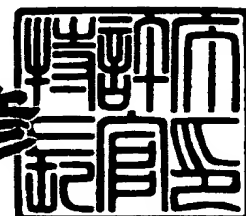
日本電池株式会社

RECEIVED
APR 14 2000
TC 1700 MAIL ROOM

2000年 3月10日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3014643

【書類名】 特許願

【整理番号】 10732

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/06

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地 日本
電池株式会社内

【氏名】 人見 周二

【特許出願人】

【識別番号】 000004282

【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地

【氏名又は名称】 日本電池株式会社

【代表者】 田中 千秋

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第296157号

【出願日】 平成10年10月 3日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 046798

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用電極およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体高分子電解質と触媒粒子とを含んでなる電極触媒層と、多孔質体の導電性基材とが積層されてなる燃料電池用電極において、多孔質体の導電性基材が有孔性樹脂を備えていることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 2】 上記有孔性樹脂が、樹脂を溶解した溶液の溶媒 a を、前記樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒 a と相溶性のある溶媒 b で置換して得られたものであることを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池用電極。

【請求項 3】 上記有孔性樹脂がフッ素樹脂であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の燃料電池用電極。

【請求項 4】 上記有孔性樹脂がポリフッ化ビニリデン (P V d F) 系樹脂であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の燃料電池用電極。

【請求項 5】 上記有孔性樹脂がフッ化ビニリデン重合体 (P V d F) であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の燃料電池用電極。

【請求項 6】 多孔質体の導電性基材が炭素材料よりなることを特徴とする請求項 1、2、3、4 または 5 記載の燃料電池用電極。

【請求項 7】 多孔質体の導電性基材に、樹脂を溶媒 a で溶解した溶液を含ませた後、前記樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒 a と相溶性のある溶媒 b にこれを浸漬させ、多孔質体の導電性基材に有孔性樹脂を配した後、該導電性基材と電極触媒層とを接合することを特徴とする請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の燃料電池用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は燃料電池用電極およびその製造方法に関するものである。

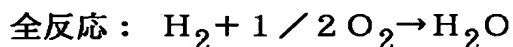
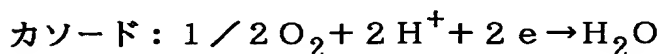
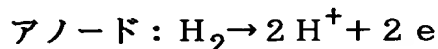
【0002】

【従来技術】

固体高分子電解質型燃料電池はイオン交換膜を電解質とし、このイオン交換膜

の両面に電極触媒層と多孔質体の導電性基材よりなるアノードとカソードの各電極を接合して構成され、アノードに水素、カソードに酸素を供給して電気化学反応により発電する装置である。各電極で生じる電気化学反応を下記に示す。

【0003】



この反応式から明らかなように、各電極の反応は、活物質であるガス（水素または酸素）、プロトン（ H^+ ）および電子（ e ）の授受が同時におこなうことができる三相界面でのみ進行する。

【0004】

燃料電池の電極は、図4に示されるように、触媒粒子41と固体高分子電解質42とが混ざり合ってこれらが三次元に分布するとともに、内部に複数の細孔44が形成された多孔性の電極触媒層47と、多孔質体の導電性基材46を含むガス拡散層48よりなる。

【0005】

多孔質体の導電性基材は、触媒層の表層に一定の空間を設けて、電池外部から供給される活物質である酸素、水素を触媒層の表層まで運ぶ流路の確保および、カソードの触媒層で生成された水を触媒層の表層から電池の系外に排出する流路を確保するガス拡散層としての役目を担っている。

【0006】

一方触媒層は、触媒粒子41が電子伝導チャンネルを形成し、固体電解質42がプロトン伝導チャンネルを形成し、細孔44が触媒層の表層まで運ばれた酸素または水素を電極の深部にまで供給し、電極（カソード）の深部で生成された水を電極の表層にまで排出する供給排出チャンネルを形成している。そして電極触媒層内にこれら3つのチャンネルが三次元的に広がり、ガス、プロトン（ H^+ ）および電子（ e ）の授受を同時におこなうことのできる三相界面が無数に形成されて、電極反応の場を提供している。

【0007】

尚、図において、43はPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）粒子を示し、触媒電極層の細孔内および表層に撥水性を付与する役目を担う。さらに、45はイオン交換膜を示す。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

一般的に電極反応に関与する電極触媒層の厚みは $5\sim 10\mu\text{m}$ といわれており、それ以上の厚みの電極部では、電極内のガスの供給が追いつかずに、無駄になるばかりか、ガスの流路を確保するはずの多孔質体の導電性基材の機能を阻害する。そのために、触媒層の膜厚制御は電極の高性能化をはかる上で非常に重要な意味を持つ。

【0009】

しかるに、従来の多孔質体の導電性基材であるカーボンペーパーなどは、一般に $5\sim 10\mu\text{m}$ 程度の繊維系の炭素繊維を不織布状に成形したものであり、その平均細孔径は $10\sim 20\mu\text{m}$ 程度である。そのため、膜厚 $5\sim 10\mu\text{m}$ の触媒層を均一に塗布することは、かなり困難である。カーボンペーパー上に成膜した際の断面図を図3に示す。ここで、31は電極触媒層を、32は多孔質体の導電性基材をあらわす。多孔質体の導電性基材の孔径が大きく、粗いために、そこに塗布された触媒層の厚みが不均一であることがわかる。

【0010】

これを回避するには、導電性基材の多孔度を小さくして、緻密にすればよいのだが、そうすればガスの流路の確保が困難になってしまう。

【0011】

以上に鑑み、本発明は有効性の樹脂を用いて、多孔質体の導電性基材のガスの流路を確保しながら、多孔質体の導電性基材を緻密にし、電極触媒層の厚みを均一にすることで、燃料電池電極の高性能化を図るものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の燃料電池用電極は、固体高分子電解質と触媒粒子とを含んでなる電極触媒層と、多孔質体の導電性基材とが積層されてなる燃料電池用電極において、

多孔質体の導電性基材が有孔性樹脂を備えていることを特徴とする。

【0013】

上記有孔性樹脂としては、例えば、樹脂を溶解した溶液の溶媒 a を、前記樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒 a と相溶性のある溶媒 b で置換して得られたものが好ましく、また、上記有孔性樹脂は、例えばフッ素樹脂であるのが良く、例えば、有孔性樹脂がポリフッ化ビニリデン（P V d F）系樹脂であるのが良い。

【0014】

また、多孔質体の導電性基材は、例えば、炭素材料であることが好ましい。

【0015】

本発明の燃料電池用電極の製造方法は、上記本発明の電極の製造に適したものであって、多孔質体の導電性基材に、樹脂を溶媒 a で溶解した溶液を含ませた後、前記樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒 a と相溶性のある溶媒 b にこれを浸漬させ、多孔質体の導電性基材に有孔性樹脂を配した後、これを電極触媒層と接合することを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る燃料電池用電極の構造例を図で示しながら説明することによって、本発明についてさらに具体的に説明する。

【0017】

図 2 は、本発明に係る燃料電池用電極の構造を示す模式図である。同図において、21 は電極触媒層を、22 は多孔質体の導電性基材を、そして 23 は有孔性樹脂をあらわす。本発明による多孔質体の導電性基材は、その孔部に有孔性樹脂を配しているために緻密であり、そのために電極触媒層の厚みがほぼ均一となる。

【0018】

また有孔性の樹脂は、これらの図のように多孔質体の導電性基材の全面すべてに配してもよいが、その表層のみに、また、片面のみになど、多孔質体の導電性基材の一部に配してもよい。

【0019】

本発明の電極において用いられる触媒粒子としては、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、オスニウムなどの白金族金属およびその合金粒子、またはこれらの触媒を担持した触媒担持カーボンが適しており、固体高分子電解質としては、イオン交換樹脂からなるものが好ましく、パーフルオロスルホン酸またはスチレンージビニルベンゼン系のスルホン酸型固体高分子電解質が好ましい。

【0020】

また、本発明に用いられる多孔質体の導電性基材は、発泡ニッケル、チタン繊維焼結体でもよいが、導電性などの面で炭素繊維などの焼結体である炭素材料からなるものが好ましい。

【0021】

ここで、活物質の供給、排出がスムーズに行われるように有孔性樹脂の細孔は連続気泡が望ましい。また、孔径としては、平均孔径 $1\ \mu\text{m}$ 以下さらに好ましくは $0.2\ \mu\text{m}$ 以下であることが、有孔性樹脂の多孔度は45%以上であることが、厚みの均一な電極触媒層を形成する上で好ましい。緻密な連続気泡が得られる有孔性ポリマーの製法として溶媒抽出法を用いることが好ましい。すなわち、樹脂を溶解した溶液の溶媒 a を、前記樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒 a と相溶性のある溶媒 b で置換することにより、樹脂を溶解した溶液中の溶媒 a を抽出して、溶媒 a が除去された部分が孔となって有孔性樹脂を得るものである。

【0022】

ここで、本発明に用いる樹脂は、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリアクリロニトリル、フッ化ビニリデン重合体 (PVdF)、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソブレンもしくはこれらの誘導体を、単独で、あるいは混合して用いてもよく、また、上記樹脂を構成する各種モノマーを共重合させた樹脂を用いてもよいが、好ましくは撥水性の高いフッ素樹脂、例えば三フッ化塩化エチレン共重合体 (PCTFE)、フッ化ビニリデ

ン重合体 (PVdF)、フッ化ビニル重合体 (PVF) などの含フッ素ホモポリマーまたは、エチレン・四フッ化エチレン共重合体 (ETFE)、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体 (EPE)、フッ化ビニリデン共重合体などの含フッ素コポリマーが好ましいし、これらの混合物でもよい。

【0023】

そして、先の溶媒抽出法による有孔性フッ素樹脂作製の際に、微細で均一な孔が得られることより、フッ化ビニリデン重合体 (PVdF)、フッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン共重合体 (P(VdF-HFP)) または、フッ化ビニリデン・四フッ化エチレン共重合体 (P(VdF-TFP)) などのポリフッ化ビニリデン (PVdF) 系樹脂が好ましい。中でも、フッ化ビニリデン重合体 (PVdF) または、P(VdF-HFP) が好ましい。特に、フッ化ビニリデン重合体 (PVdF) を用いると撥水性が高くなり、高い撥水性を持たせたい場合に好ましく、P(VdF-HFP) を用いると有孔性樹脂が柔らかくなり、柔軟性を持たせたい場合に好ましい。

【0024】

樹脂を溶解する溶媒 a としては、樹脂を溶解するものであればよく、ジメチルホルムアミド、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の炭酸エステル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル、ジメチルアセトアミド、1-メチルピロリジノン、n-メチルピロリドン等が挙げられる。

【0025】

抽出用溶媒 b としては水または水とアルコールの混合溶液が安価で好ましい。とくに、有孔性樹脂の多孔度を小さくしたい場合には水とアルコールの混合溶液が好ましい。

【0026】

これらの組み合わせにおいて、フッ化ビニリデン重合体 (PVdF) または P(VdF-HFP) を、n-メチルピロリドン (NMP) に溶解させたものを、水または水とアルコールの混合溶液で抽出したものが、撥水性、孔径の均一性な

どの面で好ましい。

【0027】

このような本発明の有孔性樹脂を配する多孔質体の導電性基材は、樹脂を溶媒 a により溶解した溶液を、塗布または浸漬などにより多孔質体の導電性基材に含ませた後に、前記樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒 a と相溶性のある溶媒 b で溶媒 a を置換することにより得られる。

【0028】

また、本発明の有孔性の樹脂を配する多孔質体の導電性基材に電極触媒層を接合する方法としては、多孔質体の導電性基材に有効性の樹脂を配したのち、この基材上に触媒担持カーボン粒子と固体高分子電解質溶液および必要に応じては PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 粒子分散溶液を加えた電極触媒層のペーストを、はけやスプレーを用いて塗布することにより、またはスクリーン印刷法、ドクターブレード法などによりこの導電性基材上に直接製膜したり、また、高分子フィルム上に上記の方法などにより製膜された触媒層をホットプレス法などを用いて、あらかじめ有孔性の樹脂を配した多孔質体の導電性基材に転写する方法がある。

【0029】

または、イオン交換膜上に上記の方法などを用いて電極触媒層を接合した後、さらにその外側にあらかじめ有孔性の樹脂を配した多孔質体の導電性基材をホットプレスまたは圧接する方法などがある。

【0030】

【実施例】

以下、本発明を好適な実施例を用いて説明する。

【0031】

〔実施例 1〕

導電性多孔質体のカーボン電極基材 (0.5 mm 厚, 平均繊維系 10 μ m, 平均細孔径 10 μ m, 多孔度 75%) にフッ化ビニリデン重合体 (PVdF) の濃度が 20 wt % となるように NMP に溶解させた溶液を真空含浸させた後、水の中に 10 分間浸漬して、有孔性の PVdF 樹脂を備えた導電性多孔質体のカーボ

ン電極基材を得た。

【0032】

さらに、白金担持カーボン（田中貴金属製、10V30E:Valcan XC-72に白金を30wt%担持）と固体高分子電解質溶液（アルドリッチ社製、ナフィオン5wt%溶液）およびPTFE粒子分散溶液（三井デュボンフロロケミカル社製、テフロン30J）よりなる電極触媒層のペーストを、スプレーにより上記カーボン電極基材に塗布し、燃料電池用電極Aを得た。

【0033】

電極Aの白金量は、約 1.0 mg/cm^2 となるように、ペースト作製時の白金担持カーボンの量および塗布量を調整した。

【0034】

さらに、電極Aをホットプレス（140℃）にてイオン交換膜（デュボン社製、ナフィオン、膜厚約 $50\text{ }\mu\text{m}$ ）の両面に接合し、燃料電池の単セルに組んでセルAを得た。

【0035】

〔比較例1〕

PTFE分散溶液により撥水性を施した導電性多孔質体のカーボン電極基材（0.5mm厚、平均繊維系 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、平均細孔径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、多孔度75%）に、白金担持カーボン（田中貴金属製、10V30E:Valcan XC-72に白金を30wt%担持）と固体高分子電解質溶液（アルドリッチ社製、ナフィオン5wt%溶液）およびPTFE粒子分散溶液（三井デュボンフロロケミカル社製、テフロン30J）よりなる電極触媒層のペーストを、スプレーにより塗布し、燃料電池用電極Bを得た。

【0036】

電極Bの白金量は、約 1.0 mg/cm^2 となるように、ペースト作製時の白金担持カーボンの量を調整した。

【0037】

さらに、電極Bをホットプレス（140℃）にてイオン交換膜（デュボン社製、ナフィオン、膜厚約 $50\text{ }\mu\text{m}$ ）の両面に接合し、燃料電池の単セルに組んでセ

ル B を得た。

【0038】

これらのセルの供給ガスに酸素、水素を用いた際の電流－電圧特性を図 1 に示す。

【0039】

運転条件は、供給ガス圧は 2 気圧で、それぞれ 80℃の密閉水槽中でバブリングすることで加湿した。そして、セルの運転温度は 75℃とし、各電流値での測定時の保持時間は 5 分とした。

【0040】

図より、本発明によるセル (A) は、従来のもの (B) に比べて、各電流密度において出力電圧が高いことがわかる。これは従来の電極は、触媒層の厚みが不均一であるために、有効に働かない触媒層が分布しているのに対して、本発明による電極は、電極触媒層の厚みが一定 (5～10 μm) に制御されているために、すべての触媒層が有効に働き、従来の電極触媒層に比べて実際に作用する電極触媒層面積が大きいためである。

【0041】

【発明の効果】

本発明の有孔性樹脂を備えた多孔体の電子導電性基材を用いた燃料電池用電極によれば、電極触媒層の厚みを均一にすることが可能で、すべての電極材料が電極反応に有効に働くために、従来の電極に比べて実際に作用する電極面積が大きくなり、高性能な燃料電池の製造が可能となる。また、本発明の製造方法によれば、高性能な燃料電池の製造が可能な電極を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 セルの電流－電圧特性を示す図。

【図 2】 本発明に係る燃料電池用電極の構造を示す模式図。

【図 3】 従来の燃料電池用電極の導電性基材部の断面構造を示す模式図。

【図 4】 従来の燃料電池用電極の構造を示す模式図。

【符号の説明】

21：電極触媒層

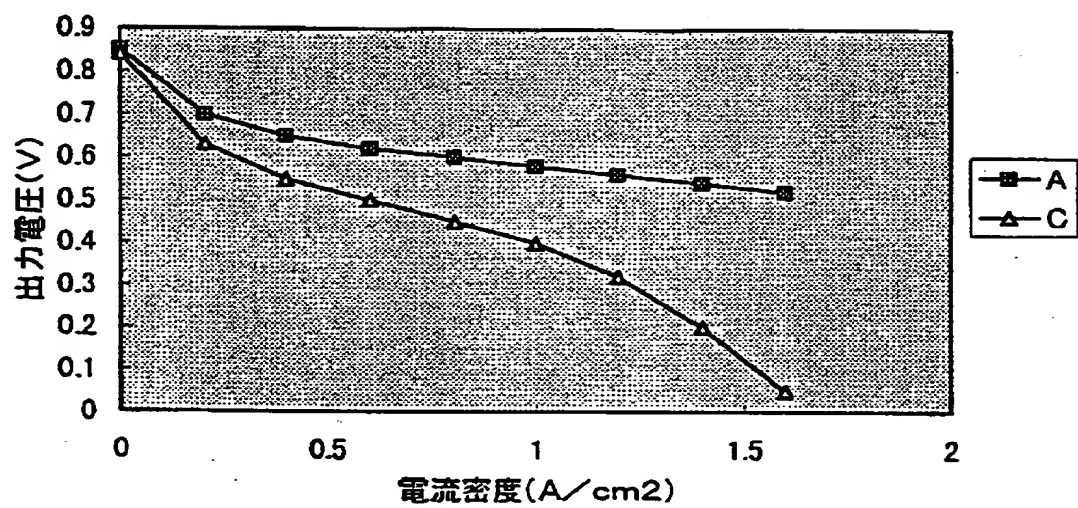
特平 1 1 - 0 7 8 8 8 5

2 2 : 電子導電性基材

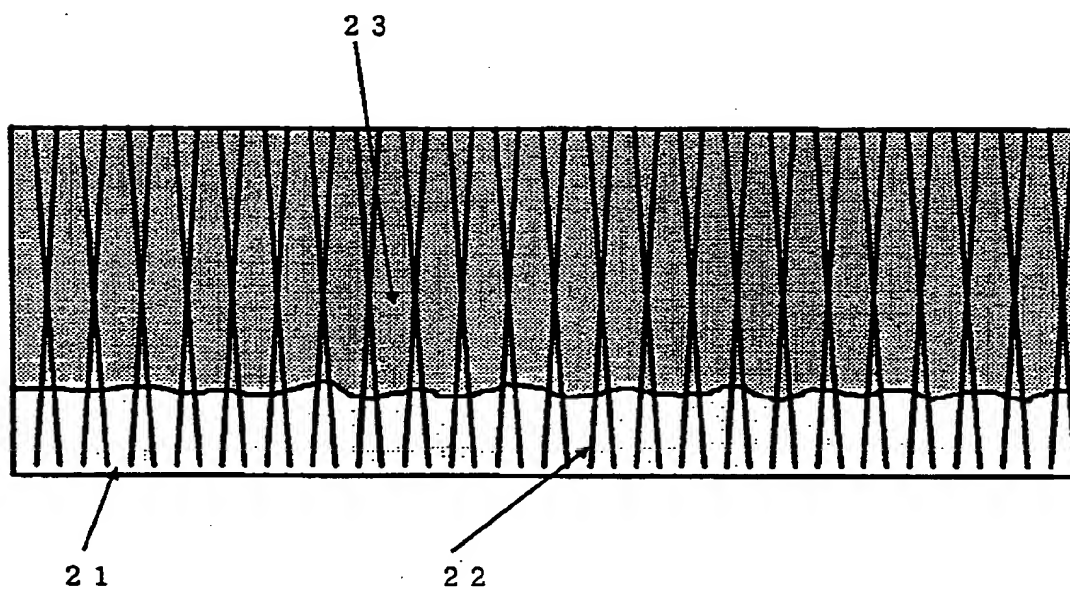
2 3 : 有孔性樹脂

【書類名】 図面

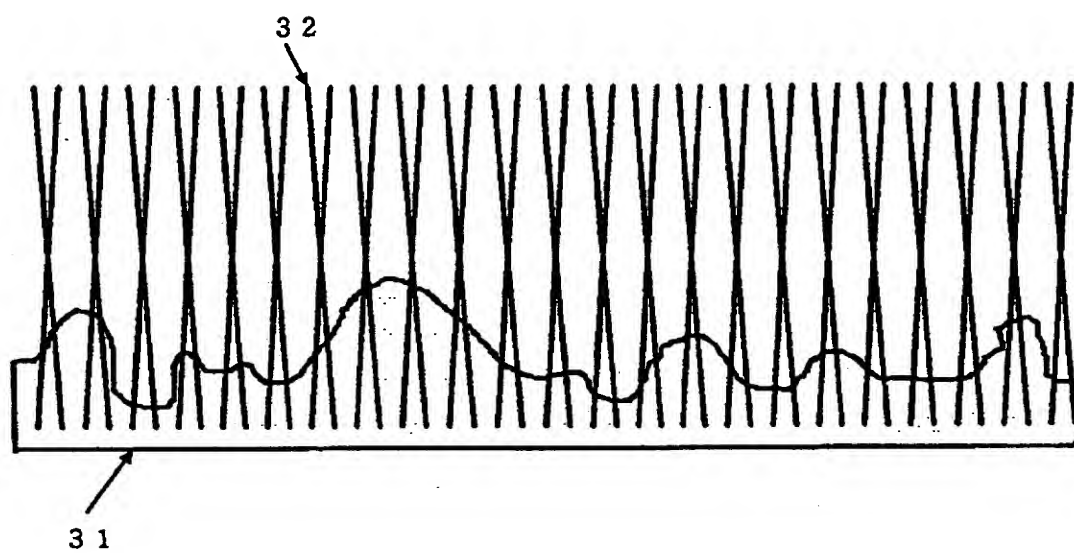
【図 1】



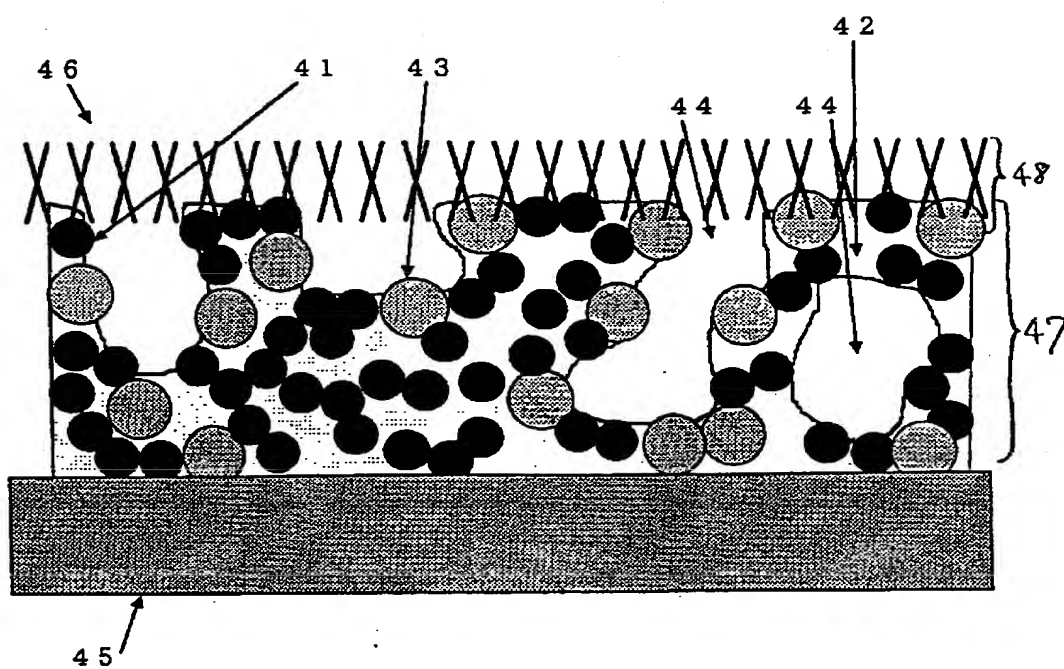
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 多孔質体の電子伝導基材のガスの流路を確保しながら、多孔質体の導電性基材を緻密にし、電極触媒層の厚みを均一にすることで、燃料電池電極の高性能化を図る。

【解決手段】 固体高分子電解質と触媒粒子を含んでなる電極触媒層と、多孔質体の導電性基材とが積層されてなる燃料電池用電極において、多孔質体の導電性基材を有孔性樹脂を備えた構造とする。例えば、多孔質体の導電性基材に、樹脂を溶媒 a で溶解した溶液を含ませた後、前記樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒 a と相溶性のある溶媒 b にこれを浸漬させ、多孔質体の導電性基材に有孔性樹脂を配した後、これを電極触媒層と接合することによって作製する。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第078885号
受付番号	59900265830
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年 3月30日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 3月24日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004282]

1. 変更年月日

1990年 8月 9日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

氏 名

日本電池株式会社